

No English title available.

Veröffentlichungsnr. (Sek.) FR2733416
Veröffentlichungsdatum : 1996-10-31
Erfinder :
Anmelder : BOURRELLY GEORGES (FR)
Veröffentlichungsnummer : ☐ FR2733416
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) FR19950005437 19950428
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) FR19950005437 19950428
Klassifikationssymbol (IPC) : A61K6/04; A61K6/027
Klassifikationssymbol (EC) : A61K6/04, C22C19/07
Korrespondierende Patentschriften

Bibliographische Daten

An alloy for dental prosthesis contains (wt.%): 20-35 Cr; 1-8 Al; less than 1 Si; and the balance Co.

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - I2

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 733 416

② N° d'enregistrement national : **95 05437**

⑤ Int Cl⁸ : A 61 K 6/04, 6/027

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 28.04.95.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : **BOURRELLY GEORGES — FR et
PRASAD ARUN — US.**

⑦② Inventeur(s) :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 31.10.96 Bulletin 96/44.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire :

⑤④ **ALLIAGE POUR PROTHESES DENTAIRES A BASE DE COBALT-CHROME ALUMINIUM.**

⑤⑦ L'invention concerne un alliage pour prothèses dentai-
res à base de Cobalt et de Chrome, contenant moins de
1% en masse de Silicium, et dans lequel l'addition de 1 à
8% en masse d'Aluminium, procure une bonne coulabilité
et réduit son oxydation à chaud.

Cette invention permet de réaliser un alliage convenant
aussi bien aux prothèses dites fixées, et destinées à être
scellées sur les dents naturelles ou sur des implants dentai-
res, et pouvant servir de support à de la céramique ou à de
la résine, qu'à des prothèses dites amovibles, que le por-
teur peut à volonté retirer pour faciliter l'hygiène bucco-
dentaire.

FR 2 733 416 - A1



Cette invention concerne un alliage pour prothèses dentaires à base de Cobalt et de Chrome, contenant moins de 1% en masse de Silicium, et dans lequel l'addition de 1 à 8% en masse d'Aluminium, procure une bonne coulabilité et réduit son oxydation à chaud.

5 Cet alliage permet de réaliser aussi bien des prothèses dites fixées, destinées à être scellées sur les dents naturelles ou sur des implants dentaires, que des prothèses dites amovibles, que le porteur peut à volonté retirer pour faciliter l'hygiène bucco-dentaire.

10 Les alliages à base Cobalt-Chrome sont déjà largement utilisés, et ce depuis de nombreuses années en prothèse dentaire mais leurs compositions spécifiques les limitent soit : à la fabrication de prothèse fixées émaillées ou non par de la céramique, ou encore recouvertes de résine polymère, reproduisant la teinte des dents, soit à la fabrication de prothèses amovibles.

15 Les caractéristiques générales et essentielles d'un alliage pour prothèses dentaires sont:
- Une bonne biocompatibilité avec les muqueuses de la bouche et l'ensemble de l'organisme humain, une non toxicité durant sa mise en forme au laboratoire de prothèse, et une très bonne résistance à la corrosion, en milieu buccal.
- Pouvoir être fondu soit, avec un chalumeau oxygène- gaz propane ou acétylène, soit, avec une
20 fondeuse à induction, selon le niveau d'équipement des laboratoires de prothèses, être facile à meuler et à polir avec les instruments rotatifs traditionnellement utilisés, et permettre des liaisons par brasures.

Un alliage pour prothèses fixées doit, en plus des caractéristiques essentielles énoncées ci-dessus:
-Permettre des moulages précis, se fondre facilement et de préférence avec un chalumeau
oxygène-gaz propane ou butane, le gaz acétylène ayant tendance à ajouter du Carbone à l'alliage, ce
25 qui peut être néfaste. Une teneur trop importante en Carbone étant susceptible de provoquer des bulles dans la couche de céramique de recouvrement.
-Si l'alliage est destiné à être revêtu de céramique, il doit présenter en outre : une bonne résistance à l'oxydation à chaud afin d'éviter qu'une couche trop épaisse d'oxydes vienne interdire la liaison métal-
30 céramique, être adapté en coefficient de dilatation thermique avec les porcelaines dentaires et ne pas enregistrer de déformations permanentes pendant les cycles de cuisson de la céramique.

Un alliage pour prothèses amovibles doit en plus des caractéristiques essentielles énoncées précédemment :
-Présenter une limite conventionnelle d'élasticité, et un pourcentage d'allongement permettant de
35 légères adaptations de la prothèse, telles que ajuster ou resserrer des crochets venant s'insérer sur les dents naturelles, et ce, après la mise en forme par la coulée, selon la technique dite de la cire perdue.

40 Dans un alliage constitué essentiellement de Cobalt, de Chrome, et d'au moins 1% en masse d'Aluminium, le Silicium et plus particulièrement la combinaison Aluminium plus Silicium, a tendance à réduire sensiblement le pourcentage d'allongement. Au delà de 1% de Silicium ce même alliage devient cassant, ce qui le rend impropre à la fabrication de prothèses fixées et amovibles.

45 L'objet de cette invention est un alliage constitué essentiellement de : Cobalt, de Chrome et d'Aluminium, pouvant contenir aussi du Silicium, mais toujours en quantité inférieure à 1% de la masse, et dont la formulation fait, qu'il convient à la fois à la fabrication de prothèses fixées, et de prothèses amovibles. Ceci permet de réaliser avec un seul et même alliage tous les types de prothèses dentaires, supprimant ainsi les problèmes de galvanismes dus à la présence de plusieurs alliages dans une même bouche.

- En prothèse fixée, cet alliage permet de réaliser des prothèses entièrement en métal, mais aussi des infrastructures sur lesquelles la céramique dentaire couramment utilisée sera cuite directement et adhèrera par liaison chimique lors du frittage à chaud, technique communément désignée en dentisterie par le terme de procédé "céramo-métallique". Un autre avantage de cet alliage c'est que l'adhésion avec la céramique se fera sans que l'on ait besoin d'utiliser un agent de liaison spécifique, ces agents de liaisons contenant pour la plupart des composés présentant une relative toxicité. Les infrastructures pourront aussi être revêtues de résine cosmétique, reproduisant la couleur et l'apparence des dents naturelles
- En prothèse amovible, cet alliage permet de fabriquer des appareils dentaires, qui se fixent sur les dents résiduelles à l'aide de crochets, ou qui s'encastrent sur des prothèses fixées, servant de support et de fixation pour l'appareil dentaire; ce concept combinant des prothèses fixes et amovibles, est désigné en dentisterie, par les termes de : prothèses amovo-inamovibles, conjoncteurs, fraisages, et attachements.
- Des exemples précis de compositions d'alliages dentaires à base de Cobalt et de Chrome, contenant au moins 1% en masse d'Aluminium, utilisables pour des prothèses fixées et destinées à être revêtues de céramique ont déjà été décrits dans les brevets : US 4,530,664, et EP WO 85/04802 mais comme nous pouvons le voir dans le tableau 1, ceux-ci présentent toujours des teneurs en Silicium supérieures ou égales à 1% de la masse.

Tableau 1, Valeurs en % de la masse

N° de Brevet	Co	Cr	Al	Si	Autres composants
US 4,530,664	50 à 70	25 à 35	1 à 6	1 à 6	Complément
WO 85/04802	54 à 60	23 à 28	0 à 1	1 à 2,5	Complément

- Les brevets WO 92/06665, et EP O 195 351 décrivent des alliages pour prothèses amovibles à faible teneur en Silicium, mais ne pouvant contenir plus de 0,5 % en masse d'Aluminium, (voir tableau 2). Cette teneur en Aluminium est insuffisante pour réduire l'oxydation à chaud, et permettre une adhésion stable avec la céramique, ce qui n'est d'ailleurs pas l'indication proposée pour ces alliages.

Tableau 2, Valeurs en % de la masse

N° de Brevet	Co	Cr	Al	Si	Autres composants
WO 92/06665	Balance	27 à 30	<0,03	<1	Complément
EP O 195 351	>20	20 à 30	0,5	0,5 à 3	Complément

- C'est une autre invention que d'utiliser dans un alliage de Cobalt et de Chrome des quantités plus élevées d'Aluminium, c'est à dire comprises entre 1 à 8% de la masse, en combinaison avec une teneur en Silicium toujours inférieure à 1% en masse, comme le montre l'Exemple 1, dans le Tableau 3 afin de réaliser un alliage satisfaisant à la fois aux prothèses fixées recouvertes ou non de céramique ou de résine, et aux prothèses amovibles.

Tableau 3, valeurs en % de la masse

	Co	Cr	Al	Si	Autres composants
EXEMPLE 1	Balance	20 à 35	1 à 8	<1	Complément

L'Aluminium au delà de 1% en masse améliore la coulabilité, réduit l'oxydation à chaud et favorise la liaison avec la céramique. Le Silicium en concentrations plus faibles produit aussi des effets analogues. Notre expérimentation a montré que l'Aluminium était toutefois plus efficace pour réduire l'oxydation à

chaud, mais aussi, que l'association Aluminium et Silicium réduisait considérablement le pourcentage d'allongement de l'alliage, c'est pour ces raisons que dans cet alliage le pourcentage d'Aluminium sera toujours supérieur à 1%, et celui du Silicium toujours inférieur à 1%, ces valeurs étant calculée en masse.

5

Dans le cas où on désire relever la limite conventionnelle d'élasticité, il est possible d'ajouter à l'alliage du Carbone jusqu'à 1% de la masse, comme on peut le voir dans l'Exemple 2, du Tableau 4 au-delà de cette quantité la formation excessive de carbures rendra l'alliage trop rigide et cassant.

10 Afin d'accorder les coefficients de dilatation thermique entre l'alliage, et celui des céramiques les plus couramment utilisées, on ajoutera individuellement ou globalement et à raison de 2 à 20% en masse un ou plusieurs métaux choisis parmi : le Molybdène, le Tungstène, le Vanadium, et le Niobium, comme le montre l'Exemple 2 du Tableau 4.

Tableau 4, valeurs en % de la masse

	Co	Cr	Al	Si	C	Mo+W+V+Nb	Autres composants
EXEMPLE 2	Balance	20 à 35	1 à 8	<1	0 à 1	2 à 20	Complément

15

Au cours de nos expérimentations, nous avons trouvé que dans cet alliage de Cobalt-Chrome, contenant plus de 1%, d'Aluminium, et moins de 1% de Silicium, un ou plusieurs métaux tels que : le Fer, le Nickel, le Palladium, le Tantale, le Cuivre, le Manganèse, l'Hafnium, et Titane, pouvaient être ajoutés, et ceci jusqu'à 20% de la masse totale pour en modifier les propriétés mécaniques, notamment afin que l'alliage puisse présenter une plus grande ductilité et un allongement à la rupture supérieur ou égal à 3% nécessaire à la réalisation de prothèses amovibles, ce qui permet de légers réajustements par torsion des crochets, pour que le cas échéant, ils appliquent plus intimement sur les dents supports, tout en conservant une certaine rigidité.

20

25 D'autres éléments choisis parmi : le Gallium, l'Indium, l'Etain, le Magnésium et le Germanium, peuvent être ajoutés en tant que valeur globale ou individuelle, et ce jusqu'à 10% en masse, pour abaisser la température de solidus et améliorer ainsi la coulabilité de l'alliage.

30

Des métaux précieux et plus précisément, les métaux appartenant au groupe de la mine du platine, tels que : le Platine, le Rhénium, le Rhodium, le Ruthénium, l'Iridium, et l'Osmium, pourront aussi être ajoutés soit en tant qu'affineurs de grains, soit pour améliorer la résistance à la corrosion, et ce en quantités individuelles ou globales inférieures ou égales à 6% de la masse totale de l'alliage.

35

La résistance à l'oxydation à chaud et la liaison avec la céramique, peuvent encore être améliorées en choisissant parmi le Cérium, l'Europium, le Lanthane, le Praséodyme, le Néodyme, le Samarium, le Gadolinium, l'Yttrium, le Scandium, le Zirconium, et le Bore, un ou plusieurs éléments d'addition, pour une valeur globale ou individuelle inférieure à 3%.

40

De l'Azote en tant que modificateur de structure pourra être ajouté en tant que complément du Carbone et ce jusqu'à une valeur de 0,8% en masse.

Il a été trouvé que en association avec plus de 1% d'Aluminium, le Carbone et l'Azote en teneurs respectivement inférieures à C 1% et à N₂ 0,8% en masse, ne produisaient pas de formations gazeuses susceptibles de provoquer des décollements ou des bulles dans la céramique, durant les cycles de cuisson, comme cela peut être le cas dans d'autres alliages de Cobalt-Chrome contenant plus de 0,1% en masse de Carbone et d'Azote, et dans lesquels l'Aluminium est absent ou inférieur à 1% de la masse totale de l'alliage.

45

Selon cette invention l'alliage décrit, à base de Cobalt, de Chrome, et d'Aluminium, a pour compositions essentielles :

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Co.	Complément
Cr.	20 à 35%
Al.	1 à 8%
Si	< 1%

5

Et selon un deuxième mode permettant d'augmenter la limite conventionnelle d'élasticité :

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Co.	Complément
Cr.	20 à 35%
Al.	1 à 8%
Si	<1
C.	0 à 1%

Et selon un troisième mode permettant d'adapter les coefficients de dilatation thermique entre l'alliage et les céramiques dentaires. :

10

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Co.	Complément
Cr.	20 à 35%
Al.	1 à 8%
Si	<1
C.	0 à 1%
Mo, W, V, Nb,	2 à 20%

Et selon un quatrième mode, permettant d'améliorer la ductilité:

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Co.	Complément
Cr.	20 à 35%
Al.	1 à 8%
Si	<1
C.	0 à 1%
Mo, W, V, Nb,	2 à 20%
Fe, Ni, Pd, Ta, .Cu, Mn, Hf, Ti.	0 à 20%

15

Et selon un cinquième mode, permettant d'améliorer la coulabilité :

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Co.	Complément
Cr.	20 à 35%
Al.	1 à 8%
Si	<1
C.	0 à 1%
Mo, W, V, Nb,	2 à 20%
Fe, Ni, Pd, Ta, .Cu, Mn, Hf, Ti.	0 à 20%
In, Ga, Ge, Mg, Sn,	0 à 10%

Et selon un sixième mode, permettant d'améliorer la résistance à la corrosion :

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Co.	Complément
Cr.	20 à 35%
Al.	1 à 8%
Si	<1
C.	0 à 1%
Mo, W, V, Nb,	2 à 20%
Fe, Ni, Pd, Ta, .Cu, Mn, Hf, Ti.	0 à 20%
In, Ga, Ge, Mg, Sn,	0 à 10%
Pt, Re, Rh, Ir, Ru, Os.	0 à 6%

Et selon un septième mode, permettant d'améliorer l'adhérence avec la céramique :

5

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Co.	Complément
Cr.	20 à 35%
Al.	1 à 8%
Si	<1
C.	0 à 1%
Mo, W, V, Nb,	2 à 20%
Fe, Ni, Pd, Ta, .Cu, Mn, Hf, Ti.	0 à 20%
In, Ga, Ge, Mg, Sn,	0 à 10%
Pt, Re, Rh, Ir, Ru, Os.	0 à 6%
Ce, Eu, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, Sc, Zr, Hf., B.	0 à 3%

Et selon un huitième mode mode, permettant de modifier la structure, et d'augmenter la rigidité:

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Co.	Complément
Cr.	20 à 35%
Al.	1 à 8%
Si	<1
C.	0 à 1%
Mo, W, V, Nb,	2 à 20%
Fe, Ni, Pd, Ta, .Cu, Mn, Hf, Ti.	0 à 20%
In, Ga, Ge, Mg, Sn,	0 à 10%
Pt, Re, Rh, Ir, Ru, Os.	0 à 6%
Ce, Eu, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, Sc, Zr, Hf., B.	0 à 3%
N ₂	0 à 0,8 %

- 10 Un des principaux avantages de cette invention est qu'un seul et même alliage sera utilisé pour tous les types de prothèses métalliques, l'intérêt est évident lorsqu'une même personne est porteuse ; ou devra porter dans le futur, une prothèse fixée et une prothèse amovible, certaines indications nécessitant même de rattacher une prothèse amovible à une prothèse fixée, par le biais de fixations, appelées en dentisterie joncteurs ou attachements.
- 15 De nombreux auteurs et conférenciers du secteur dentaire, dénoncent aujourd'hui, les effets du polymétallisme intra-buccal, qu'il faut traduire par la présence dans une même bouche d'alliages différents.

Il est indéniable que lorsque les alliages utilisés présentent des potentiels électriques différents, des courants galvaniques se développent, et la salive servant d'électrolyte, on peut assister à des phénomènes de corrosion électro-galvanique, libérant des ions métalliques dans l'organisme. Le fait de pouvoir utiliser un seul et même alliage supprime ces phénomènes.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

REVENDECATIONS

- 5 1) Un alliage pour prothèses dentaires fixées ou amovibles caractérisé en ce qu'il est constitué essentiellement de:

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Chrome	20 à 35%
Aluminium	1 à 8%
Silicium	Inférieur à 1%
Cobalt	COMPLEMENT

et en ce que la quantité d'Aluminium toujours supérieure à 1%, et la quantité de Silicium toujours inférieure à 1%, procurent une bonne coulabilité et réduisent l'oxydation à chaud.

- 10 2) Un alliage selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il renferme en outre jusqu'à 1% de Carbone.

- 15 3) Un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce qu'il renferme en outre de 2 à 20%, en masse d'éléments choisis parmi : le Molybdène, le Tungstène, le Vanadium, et le Niobium.

- 20 4) Un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'il renferme en outre jusqu'à 20% en masse, d'éléments choisis parmi : le Fer, le Nickel, le Palladium, le Tantale, le Cuivre, le Manganèse, l'Hafnium, et le Titane.

- 25 5) Un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce qu'il renferme en outre jusqu'à 10%, en masse, d'éléments choisis parmi : l'Indium, le Gallium, le Germanium, le Magnésium et l'Etain.

- 30 6) Un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il renferme en outre jusqu'à 6% d'éléments choisis parmi : le Platine, le Rhénium, le Rhodium, l'Iridium, le Ruthénium, et l'Osmium.

- 35 7) Un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il renferme en outre jusqu'à 3% en masse, d'éléments choisis parmi : le Cérium, l'Europium, le Lanthane, le Praséodyme, le Néodyme, le Samarium, le Gadolinium, l'Yttrium, le Scandium, le Zirconium, et le Bore.

- 40 8) Un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'il renferme en outre jusqu'à 0,8% en masse d'Azote.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2733416
n° d'enregistrement
national

FA 515778
FR 9505437

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR-A-2 546 532 (DEGUSSA) 30 Novembre 1984 * page 1, ligne 1 - ligne 11 * * page 5, ligne 4 - page 7 * ---	1,3-6
X	US-A-4 491 561 (MANN DOUGLASS M) 1 Janvier 1985 * revendications; exemples; tableaux * ---	1-5
X	BE-A-404 111 (F. HAUPTMEYER) * page 1, dernier alinéa - page 2, alinéa 2; revendication * ---	1-4
X	DE-U-91 03 887 (G. WALL) 6 Juin 1991 * revendications 1,2 * ---	1,2,4
A	EP-A-0 213 781 (PFIZER HOSPITAL PROD) 11 Mars 1987 * revendications 1,2,7 * ---	1-8
A,D	EP-A-0 195 351 (THYSSEN EDELSTAHLWERKE AG) 24 Septembre 1986 ---	
A,D	US-A-4 530 664 (PRASAD ARUN ET AL) 23 Juillet 1985 ---	
A,D	WO-A-85 04802 (NOWACK NORBERT ; SCHWANDER HARALD (DE); PETROLL WOLFGANG (DE)) 7 Novembre 1985 ---	
A,D	WO-A-92 06665 (TRUCAST LTD ; SPENCE JAMES (GB)) 30 Avril 1992 -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
15 Janvier 1996		Cousins-Van Steen, G
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		